



(11) **EP 2 129 762 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
07.10.2015 Patentblatt 2015/41

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
27.06.2012 Patentblatt 2012/26

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/051965

(21) Anmeldenummer: **08716923.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/101909 (28.08.2008 Gazette 2008/35)

(22) Anmeldetag: **19.02.2008**

(54) **SIDEROPHOR-METALL-KOMPLEXE ALS BLEICHKATALYSATOREN**

SIDEROPHORE-METAL- COMPLEXES USED AS BLEACH CATALYSTS

COMPLEXES MÉTALLIQUES SIDÉROPHORES UTILISÉS COMME CATALYSEURS DE
BLANCHIMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **20.02.2007 DE 102007008655**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.2009 Patentblatt 2009/50

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **WEBER, Thomas
40589 Düsseldorf (DE)**
• **WEIDENHAUPT, Ralf
41812 Erkelenz (DE)**
• **MAURER, Karl-Heinz
40699 Erkrath (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 300 969 EP-A2- 0 866 118
WO-A-01/64697 WO-A-2005/123954
WO-A1-95/28463 WO-A1-99/65905
DE-A1- 19 626 020 DE-A1- 19 642 127
DE-A1-102004 034 691 US-A- 5 371 234
US-A- 5 393 777 US-A1- 2002 015 697**

- **ABERGEL ET AL.: "MICROBIAL EVASION OF THE IMMUNE SYSTEM: STRUCTURAL MODIFICATIONS OF ENTEROBACTIN IMPAIR SIDEROCALIN RECOGNITION" J.AM.CHEM.SOC, Bd. 2006, Nr. 128, 2. August 2006 (2006-08-02), Seiten 10998-10999, XP002479050**
- **ENYEDY ET AL.: "COMPLEXATION OF DESFERRICOPROGEN WITH TRIVALENT Fe, AL, Ga..." JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY, Bd. 98, 28. September 2004 (2004-09-28), Seiten 1957-1966, XP002479051**
- **Mendoza, Alberto Benavides, "Absorption and Assimilation of Iron in Plants" 01.07.1999; <https://home.infinet.net/teban/iron/ironw.h tml>**
- **J. LOPEZ-BUCIO ET AL.: 'Organic acid metabolism in plants: from adaptive physiology to transgenic varieties for cultivation in extreme soils' PLANT SCIENCE Bd. 160, 2000, Seiten 1 - 13**

EP 2 129 762 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Siderophor-Metall-Komplexe sowie deren Verwendung als Bleichkatalysatoren, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0002] Zur effektiven Bleiche mit Wasserstoffperoxid muss dieses in eine bleichaktivere Spezies umgewandelt werden. Eine Möglichkeit zur Erzeugung aktivierter Peroxy-Verbindungen besteht in der Verwendung von Persäurevorläufern, sogenannter Bleichaktivatoren wie z.B. TAED, die durch Perhydrolyse in die aktive Spezies umgewandelt werden.

[0003] Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung aktivierter Spezies besteht in der enzymatisch katalysierten Perhydrolyse von Carbonsäureestern oder Nitrilverbindungen unter Verwendung von Perhydrolasen.

[0004] Schließlich ist es auch bekannt, Bleichkatalysatoren zur Erzeugung aktivierter Spezies zu verwenden, wobei unter einem Bleichkatalysator ein Stoff zu verstehen ist, der die Bleichleistung von Wasserstoffperoxid an einem bleichbaren Stoff verbessern kann, ohne selbst stöchiometrisch an der Reaktion beteiligt zu sein.

[0005] Die Verwendung von Bleichkatalysatoren hat gegenüber den anderen Verfahren der Bleichaktivierung den Vorteil, dass substöchiometrische Mengen der Verbindung ausreichen, wodurch in der Formulierung des bleichehaltigen Produkts eine Raum- und Gewichtsersparnis erreicht werden kann. Weiterhin ist mit der Reduzierung des Gewichts, insbesondere bei Wasch- und Reinigungsanwendungen, auch der Vorteil verknüpft, dass es zu einem geringeren Stoffeintrag in die Umwelt kommt, was aus ökologischen Gründen besonders vorteilhaft ist. Daneben können hierdurch auch Transport- und Verpackungskosten eingespart werden.

[0006] Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass es bei Verwendung von Bleichaktivatoren wie Nitrilen oder TAED in Gegenwart von Wasser zu einer vorzeitigen Hydrolyse kommen kann, während dieses Problem bei Verwendung von Bleichkatalysatoren weitestgehend vermieden werden kann. Darüber hinaus verursacht die bei der nichtkatalytischen Bleichaktivierung ausgehend von den Persäuren erfolgende Entstehung von Säuren eine Verschiebung des pH-Wertes, die sich ungünstig auf die Bleichleistung auswirken kann. Des Weiteren ist die Bleichleistung der meisten Bleichaktivatoren bei niedrigen Temperaturen oft unzureichend.

[0007] Aus den oben genannten Gründen ist die Verwendung von Bleichkatalysatoren von besonderem Interesse gegenüber den anderen Techniken der Bleichaktivierung, so dass grundsätzlich Bedarf an neuen Bleichkatalysatoren besteht.

[0008] Als Bleichkatalysatoren sind insbesondere Metall-Komplexe von organischen Liganden wie Salenen, Saldimininen, Tris[salicylidenaminoethyl]aminen, monocyclischen Polyazaalkanen, querverbrückten polycyclischen Polyazaalkanen, Terpyridinen und Tetraamido-Liganden beschrieben. Ein Nachteil der beschriebenen Metallkomplexe besteht jedoch darin, dass sie entweder, insbesondere bei niedriger Temperatur, keine ausreichende Bleichleistung besitzen oder es aber bei ausreichender Bleichleistung zu einer unerwünschten Schädigung von Farben und gegebenenfalls auch der Textilfasern kommt.

[0009] Die Herstellung von Komplexliganden organischer Natur erfolgt darüber hinaus konventionellerweise auf Basis nicht nachwachsender Rohstoffe wie Erdöl und Kohle. Diese Produktionsverfahren sind mit dem Nachteil behaftet, unwiederbringliche Ressourcen zu verringern, so dass sie für nachfolgende Generationen nicht mehr zur Verfügung stehen. Es besteht also generell Bedarf, Komplexliganden überwiegend oder bevorzugt komplett aus nachwachsenden Rohstoffen zu erzeugen. Dies wird z.B. in großem Maßstab für Zitronensäure durchgeführt, welche biotechnisch mit Hilfe von Pilzkulturen hergestellt wird. Zitronensäure kann Metallionen als Chelator komplexieren, jedoch sind solche Zitronensäure-Komplexe für die Bleichkatalyse, insbesondere für Wasch- und Reinigungsanwendungen, nicht von besonders großer Bedeutung.

[0010] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, neue Bleichkatalysatoren bereitzustellen, vorzugsweise solche, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können. Idealerweise handelt es sich bei den Liganden um Naturprodukte oder um auf einfache Weise aus diesen herstellbare Derivate. Des Weiteren sollten die neuen Bleichkatalysatoren eine wirksame Reinigung harter Oberflächen sowie textiler Flächegebilde ermöglichen, vorzugsweise ohne letztere und/oder die Farben letzterer übermäßig zu schädigen. Des Weiteren sollten die neuen Bleichkatalysatoren nach Möglichkeit ausreichende Lagerstabilität besitzen, um in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden zu können.

[0011] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen als Bleichkatalysatoren.

[0012] Siderophore sind Komplexliganden, die von Organismen (vor allem Mikroben) ausgeschleust werden, um Eisen(III)-Ionen fest zu binden und den beladenen Komplex sodann in die Zelle zu schleusen, mit dem Ziel, an das wichtige Eisen zu gelangen. Der Komplexbildung des Eisens dienen hierbei unterschiedliche funktionelle Gruppen wie etwa Catecholat-Gruppen, Salicylat-Gruppen, Hydroxamat-Gruppen, Oxazol-Ringe, Thiazol-Ringe, Citrathydroxamat-Gruppen, alpha-Keto-Carboxylat-Gruppen, alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen oder Carbonsäureamid-Gruppen, von denen in der Regel mindestens zwei, zumeist mindestens drei im Molekül vorhanden sind. Weil Siderophore Naturprodukte sind, können sie leicht und kostengünstig aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt werden, z.B., indem geeignete Mikroorganismen in entsprechenden Medien kultiviert werden und die von ihnen ausgeschleusten Siderophore abgetrennt werden. Die Tatsache, daß Siderophore von unzähligen Mikroorganismen begierig importiert und verwertet werden

können, belegt, dass sie eine gute biologische Abbaubarkeit aufweisen, was ein besonderer Vorteil für entsprechende Bleichkatalysatoren ist, insbesondere für Wasch- und Reinigungsmittel, die ja letztendlich in die Umwelt gelangen.

[0013] Aufgrund ihrer Fähigkeit Eisenionen zu komplexieren besitzen Siderophore auch antibakterielle Eigenschaften, so dass entsprechend in der Literatur vor allem Einsatzmöglichkeiten von Siderophoren als Konservierungs- und Desinfektionsmittel für unterschiedliche Anwendungszwecke beschrieben sind (s. z.B. DE19642127, DE4433376, EP641275 und EP682091). Darüberhinaus findet das Desferrioxamin B aufgrund seiner Fähigkeit Eisenionen zu komplexieren auch Anwendung im medizinischen Bereich.

[0014] Des Weiteren ist bekannt, dass Siderophore zum Bleichen von Pulpe bei der Papierherstellung eingesetzt werden können bzw. am natürlichen Bleichprozess von Pulpe beteiligt sind. In diesem Zusammenhang werden insbesondere die Hydroxamat-Siderophore Desferrioxamin B, Desferritriacetylfusigen und Nocardamin genannt. Es wird hierbei in erster Linie eine Mediatorfunktion in Bezug auf den Abbau von Lignin durch Laccasen diskutiert (Niku-Paavola et al. (2003) American Chemical Society Symp Ser 855, 176-190; Milagres et al. (2002) Enzyme and Microbial Technology 30, 562-565). Hierbei wird generell auch ausgeführt, dass die Eisen-Siderophore Redoxreaktionen katalysieren und Sauerstoff aktivieren könnten. Die Verwendung von Siderophoren in Wasch- und Reinigungsmitteln wird hier jedoch nicht beschrieben.

[0015] In älteren Veröffentlichungen wurde auch bereits die Herstellung eines Mn-Siderophor-Komplexes beschrieben. So beschreiben Beyer et al. (1989, Archives of Biochemistry and Biophysics 271, 149-156) die Herstellung von Mangan-Komplexen des Desferrioxamin B. Sie weisen nach, dass diese Komplexe Superoxid-Dismutase-Aktivität besitzen, d.h. die Umwandlung von O_2^- in H_2O_2 und O_2 katalysieren. Als Einsatzmöglichkeiten dieser Komplexe werden allerdings nur die Verwendung als Antioxidantien und pharmazeutische Agentien genannt, der Einsatz von Siderophoren in Wasch- und Reinigungsmitteln wird nicht in Betracht gezogen.

[0016] Faulkner et al. (1994, Archives of Biochemistry and Biophysics 310, 341-346) beschreiben die Herstellung der Mn(III)-Komplexe von Desferrioxamin B und E. Auch hier werden nur die Einsatzmöglichkeit als Antioxidans und insbesondere im medizinischen Bereich diskutiert.

[0017] In WO93/03045 werden unterschiedliche Metallkomplexe des Desferrioxamin B offenbart sowie die Verwendbarkeit als Kontrastmittel diskutiert.

[0018] In EP0325559 wird ein Verfahren zur Herstellung von unterschiedlichen Metall-Komplexen der Desferrioxamine B und E sowie des Desferrithiocins in reinerer Form offenbart.

[0019] Duckworth et al. (2006, Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, 2006, American Chemical Society) offenbaren theoretische Studien an unterschiedlichen Metall-Komplexen des Desferrioxamin B.

[0020] Joshi et al. (1994, Proceedings Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences 106(5), 1089-1108) offenbaren Untersuchungen zur Wechselwirkung von Nukleinsäuren mit Komplexen des Desferrioxamin B mit Kupfer-, Cobalt- und Nickel-Ionen.

[0021] Abergel et al. (2006, Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, 2006, American Chemical Society) offenbaren Komplexe des Enterobactins mit Eisen-, Gallium-, Aluminium-, Indium- und Vanadium-Ionen, um die Wechselwirkung dieser Komplexe mit dem Protein Siderocalin zu untersuchen.

[0022] Yoder et al. (2006, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 41(3), 369-380) offenbaren Komplexe eines Pyoverdins mit Aluminium-, Calcium-, Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Magnesium- und Zink-Ionen sowie Untersuchungen zu deren Fluoreszenz.

[0023] In US5371234 werden Komplexe des Pyoverdin Pf244 mit Metallionen von Eisen, Aluminium, Chrom, Gallium und der Actinide sowie die Verwendung des Pyoverdin Pf244 zur Komplexierung dieser Metallionen offenbart.

[0024] Choi et al. (2006, Journal of Inorganic Biochemistry 100(12), 2150-2161) offenbaren unterschiedliche Metall-Komplexe des Methanobactins sowie thermodynamische Untersuchungen zu diesen Komplexen.

[0025] Die Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen als Bleichmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln und/oder ihre Verwendung zur Reinigung von Textilien oder Geschirr ist im Stand der Technik noch nicht beschrieben und somit neu. Des Weiteren war es überraschend, dass Siderophor-Metall-Komplexe eine wirksame Reinigung von textilen Flächengebilden ermöglichen, ohne die textilen Flächengebilde übermäßig zu schädigen und sich gleichzeitig sehr schonend gegenüber den Farben der textilen Flächengebilde verhalten.

[0026] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Wasch- und Reinigungsmittel, die mindestens einen Siderophor, vorzugsweise mindestens einen Siderophor-Metall-Komplex, enthalten. Aufgrund ihrer geringen Faser- und Farbschädigung handelt es sich hierbei vorzugsweise um ein besonders faser und/oder farbschonendes Wasch- und/oder Reinigungsmittel. Der Siderophor wie auch der Siderophor-Metall-Komplex können in freier Form wie auch in Form eines beliebigen Salzes eingesetzt werden.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung von Siderophoren, insbesondere von Siderophor-Metall-Komplexen, in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Reinigung harter Oberflächen und textiler Flächengebilde.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ebenso die Verwendung von Siderophoren, insbesondere von Siderophor-Metall-Komplexen, als Hilfsmittel zur Reinigung harter Oberflächen und als Hilfsmittel zur Reinigung textiler Flächegebilde.

[0029] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist insbesondere auch die Verwendung von Siderophoren, insbesondere von Siderophor-Metall-Komplexen, zur Reinigung und/oder Entfernung von Ansammlungen, insbesondere ausgewählt aus Ansammlungen von Tee, Kaffee, Blut, Ruß, Ei, Milch, Butter, Tinte, Make-up, Lippenstift, Schokolade, Schokoladencreme, Olivenöl, schwarze Johannisbeere, Blaubeere, Apfelsaft, Rotwein, Erdnußöl sowie Mischungen davon.

[0030] Möglich ist des Weiteren, auch andere Redoxreaktionen als nur Bleichreaktionen mit derartigen neuen Katalysatoren zu katalysieren. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist hierbei insbesondere die Verwendung von Siderophoren, insbesondere Siderophor-Metall-Komplexen, zum Bleichen von Zellstoff und/oder Roh-Baumwolle.

[0031] Aufgrund der erfindungsgemäßen Feststellung ihrer keimtötenden Eigenschaften ist weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von Siderophor-Metall-Komplexen, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln, zur Abtötung von Keimen, insbesondere zur Abtötung von Bakterien und/oder Pilzen.

[0032] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von textilen Flächegebilden oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung unter Verwendung eines Siderophor-Metall-Komplexes erfolgt, wobei es sich aufgrund der besonders faser- und farbschonenden Eigenschaften der Siderophor-Metall-Komplexe vorzugsweise um ein faser- und/oder farbschonendes Verfahren handelt.

[0033] Die Siderophore werden in einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform direkt in Form eines katalytisch aktiven Siderophor-Metall-Komplexes eingesetzt. Es ist jedoch ebenso möglich, den katalytisch aktiven Siderophor-Metall-Komplex erst in situ zu erzeugen. Hierzu können Siderophor und Metallion - gegebenenfalls in Form eines beliebigen Salzes - räumlich voneinander getrennt vorgelegt werden und/oder zeitlich aufeinanderfolgend appliziert werden. Die Vereinigung von Siderophor und Metallion und damit die Entstehung des Bleichkatalysators kann dann unmittelbar bei der Applikation erfolgen. Die räumliche Trennung von Siderophor und Metallion kann etwa dadurch erfolgen, dass ein Mehrkammer-System eingesetzt wird, wobei Siderophor und Metallion in unterschiedlichen Kammern enthalten sind. Durch Vermengen der Komponenten der verschiedenen Kammern des Mehrkammer-Systems kann dann der Siderophor-Metall-Komplex in situ erzeugt werden. Alternativ können der Siderophor und das Metallion auch in unterschiedlichen Kompartimenten eines pulverförmigen Waschmittels enthalten sein, etwa in unterschiedlichen Granuli oder in verschiedenen Schichten eines mehrschichten Granulus. Bei der Auflösung der Granuli während der Applikation können sich dann Siderophor und Metallion vereinen und dadurch den katalytisch aktiven Komplex ausbilden.

[0034] Besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Reinigung von textilen Flächegebilden oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung unter Verwendung eines Siderophor-Metall-Komplexes erfolgt, wobei der Siderophor-Metall-Komplex in situ erzeugt wird.

[0035] Weiterhin werden die Siderophore und Siderophor-Metall-Komplexe in einer bevorzugten Ausführungsform zusammen mit einer Sauerstoff-Quelle wie etwa einem Bleichmittel (oder einem Bleichaktivator) eingesetzt, die weiter unten näher ausgeführt werden. Es hat sich jedoch überraschenderweise herausgestellt, dass die Siderophor-Metall-Komplexe auch ohne Zugabe einer Sauerstoff-Quelle einen relativ starken Reinigungs- und Bleicheffekt bewirken.

[0036] Ein besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Reinigung von textilen Flächegebilden oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung unter Verwendung eines Siderophor-Metall-Komplexes erfolgt, wobei kein Bleichmittel und/oder kein Bleichaktivator hinzugegeben wird, so dass vorzugsweise Luftsauerstoff als einzige Sauerstoff-Quelle verwendet wird.

[0037] Bei Siderophoren handelt es sich eigentlich definitionsgemäß um Verbindungen, die nur unter Eisenmangelbedingungen von einem Organismus produziert werden. Diese Einschränkung gilt jedoch nicht für die vorliegende Erfindung, da auch Komplexliganden, die bei genügend Eisengegenwart produziert werden, den Zweck der vorliegenden Erfindung erfüllen können. Deshalb ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Bezeichnung „natürlicherweise vorkommendes Siderophor“ jeder natürlicherweise vorkommende Komplexligand, der ähnliche Komplexbildungseigenschaften sowie eine ähnliche Struktur und Funktion wie ein Siderophor aufweist, zu verstehen. So sind unter dem Begriff "Siderophor" erfindungsgemäß etwa auch sogenannte Chalkophore zu verstehen, die ähnlich aufgebaut sind wie Siderophore und ebenfalls Metallionen für Bakterien verfügbar machen. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich jedoch bei dem natürlicherweise vorkommenden Siderophor um ein Siderophor im engeren Sinne gemäß oben genannter Definition.

[0038] Unter einem Siderophor ist erfindungsgemäß im weiteren Sinne darüber hinaus generell jede Verbindung zu verstehen, die mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, besonders bevorzugt zwei oder drei, vor allem genau drei, Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxamat, Catechol, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Carbonsäureamid, Citrathydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthalten, wobei solche Verbindungen bevorzugt sind, die mindestens drei, besonders bevorzugt genau drei, Reste ausgewählt aus Catechol, Hydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthalten.

[0039] Unter "Catecholat" ist erfindungsgemäß die zweifach deprotonierte Form des Brenzcatechins zu verstehen. Die Catecholat-Reste können erfindungsgemäß jedoch auch, insbesondere bei Vorliegen der nicht-komplexierten freien Form der entsprechenden Siderophore, vollständig oder teilweise protoniert sein. Diese protonierten Formen des Catecholats werden erfindungsgemäß durch den Begriff "Catecholat" mit umfasst. Ebenso können auch die anderen genannten Reste, insbesondere in der nicht-komplexierten Form der Siderophore, entsprechend im protonierten oder deprotonierten Zustand vorliegen. In diesem Sinne werden insbesondere durch den Begriff "Hydroxamat" Hydroxamsäure-Reste und unter dem Begriff "Carboxylat" Carbonsäure-Reste mit umfasst. Im Komplex mit dem Metall-Kation liegen die genannten Reste jedoch vorzugsweise in deprotonierter Form vor.

[0040] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, Hydroxamat-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Catecholat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Phenolat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Catecholat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol.

[0041] In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor hierbei um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, Hydroxamat-Gruppen enthält.

[0042] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, Catecholat-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Hydroxamat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Phenolat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol.

[0043] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, Catecholat-Gruppen enthält.

[0044] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogenierte, Oxazol-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Hydroxamat, Catecholat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Phenolat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol oder Thiazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxamat, Catecholat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Thiazol.

[0045] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogenierte, Oxazol-Gruppen enthält.

[0046] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogenierte, Thiazol-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Hydroxamat, Catecholat, Carboxylat, alpha-Hydroxy-Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Phenolat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol oder Oxazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxamat, Catecholat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol.

[0047] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogenierte, Thiazol-Gruppen enthält.

[0048] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich hierbei bei dem Siderophor um eine Verbindung, die mindestens zwei, vorzugsweise genau zwei, alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen und mindestens eine weitere, vorzugsweise genau eine weitere, komplexierende Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Hydroxamat, Catecholat, Carboxylat, alpha-Keto-Carboxylat, Phenolat, Carbonsäureamid sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Imidazol, Oxazol oder Thiazol, enthält, wobei die weitere komplexierende Gruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Hydroxamat, Catecholat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol.

[0049] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor hierbei um eine Verbindung, die mindestens drei, vorzugsweise genau drei, alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen enthält.

[0050] Unter einem "Siderophor" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung somit jede natürlicherweise vorkommende oder natürlicherweise nicht vorkommende Verbindung zu verstehen, die die oben genannte Kombination an funktionellen Gruppen aufweist, unabhängig davon, auf welche Weise sie erhalten wurde.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor jedoch um einen natürlicherweise vorkommenden Siderophor oder um ein Derivat davon, wobei unter einem Derivat eines natürlicherweise vorkommenden

Siderophors insbesondere eine Verbindung zu verstehen ist, die ausgehend von einem natürlicherweise vorkommenden Siderophor beispielsweise durch Halogenierung, Alkylierung, Acylierung, Sulfonierung, Nitrierung, Hydroxylierung, Decarboxylierung oder ähnliche modifizierende Reaktionen erhältlich ist, vorzugsweise ohne das Grundgerüst des natürlicherweise vorkommenden Siderophors zu zerstören. Die Modifizierung kann hierbei beispielsweise biotechnisch, d.h. während der Produktion in einem Mikroorganismus, oder aber chemisch in vitro durchgeführt werden. Die Modifizierung kann insbesondere dazu dienen, um die Eigenschaften des Siderophors für den Einsatz als Bleichkatalysatorliganden weiter zu verbessern, z.B. hinsichtlich der Oxidationsstabilität, Löslichkeit oder Farbe.

[0052] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Siderophor um ein gegebenenfalls modifiziertes Oligopeptid, das vorzugsweise 2 bis 8 gegebenenfalls modifizierte Peptid-Bindungen umfasst, wobei es sich insbesondere um ein zyklisches Oligopeptid, vor allem um ein zyklisches Pentapeptid oder ein zyklisches Hexapeptid handeln kann. Die zuvor genannten funktionellen Gruppen können hierbei Bestandteil der Aminosäurereste sein, sie können jedoch stattdessen, insbesondere die Hydroxamat-Gruppen, auch Bestandteil der gegebenenfalls zyklischen Peptid-Kette sein und hierbei insbesondere durch Modifikation der Peptid-Bindungen entstanden sein.

[0053] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Siderophor um einen natürlicherweise vorkommenden Siderophor.

[0054] Bei den natürlicherweise vorkommenden Siderophoren kann es sich erfindungsgemäß insbesondere um Sideromycine, Siderochrome oder Sideramine handeln. Jedoch sind aufgrund ihres strukturellen Aufbaus, wie oben ausgeführt, im weiteren Sinne insbesondere auch Chalkophore wie etwa das Methanobactin, die eigentlich nicht als Siderophore bezeichnet werden, erfindungsgemäß den Siderophoren zuzurechnen.

[0055] Bei den natürlicherweise nicht vorkommenden Siderophoren handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um die zuvor genannten Derivate natürlicherweise vorkommender Siderophore. Darüber hinaus kann es sich jedoch um jede beliebige andere Verbindung handeln, vorausgesetzt, dass die oben genannte Kombination an funktionellen Gruppen anzutreffen ist. Es kann sich hierbei, wie auch bei vielen natürlicherweise vorkommenden Siderophoren, insbesondere auch um ein Oligopeptid, insbesondere um ein zyklisches Oligopeptid wie etwa ein zyklisches Hexapeptid, handeln.

[0056] Im Folgenden werden einige erfindungsgemäß verwendbare Siderophore genannt. Es sind hierbei entsprechend - auch wenn der Begriff "Desferri" nicht vorangestellt wird - immer die Eisen-freien Formen der Siderophore gemeint.

[0057] Als natürlicherweise vorkommende Siderophore mit drei Hydroxamat-Gruppen können erfindungsgemäß insbesondere eingesetzt werden Desferrichrome, insbesondere Desferrichrom, Desferrichrom A oder Desferrichrom C, Tetraglycyldesferrichrome, Desferricrocin, Desferrichrysin, Desferrirhodin, Hexahydrodesferrirhodin, Desferrirubin, Desferricoprogen, Desferrineocoprogen I, Desferrineocoprogen II, Exochelin MS, Fusigen (Fusarinin C), Nocardamin, Desferrisalmycin, Desferrialbomycine, insbesondere Desferrialbomycin δ_1 , δ_2 oder ϵ , Desferrioxamine, insbesondere Desferrioxamin A, A1, A2, B, C, D1, D2, E, Et1, Et2, Et3, Fm, G, H, I, X1, X2, X3, X4, Te1, Te2 oder Te3, sowie Desferrimycine, insbesondere Desferrimycin A₁. Bevorzugt handelt es sich bei dem Siderophor mit drei Hydroxamat-Gruppen um Desferrioxamin E.

[0058] Als natürlicherweise vorkommende Siderophore mit zwei Hydroxamat-Gruppen und einer Catecholat-Gruppe können erfindungsgemäß insbesondere Pyoverdine, vor allem die Pyoverdine C, D, E oder Pa eingesetzt werden.

[0059] Als natürlicherweise vorkommende Siderophore mit zwei Hydroxamat-Gruppen und einem Dihydro-Oxazol-Ring können erfindungsgemäß insbesondere Mycobactine eingesetzt werden, insbesondere Mycobactin J, P, S oder T.

[0060] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Hydroxamat-Gruppen und einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere Aerobactin, Arthrobactin, Acinetoferrin, ein Aquachelin, insbesondere Aquachelin A, B, C oder D, ein Omibactin, insbesondere Ornibactin C4, C6 oder C8, ein Nannochelin, insbesondere Nannochelin B oder C, oder Schizokinen eingesetzt werden.

[0061] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Hydroxamat-Gruppen und einer Imidazol-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere Exochelin MN eingesetzt werden.

[0062] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Hydroxamat-Gruppen und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere die Rhodotorulsäure oder ein Marinobactin, insbesondere Marinobactin A, B, C, D1, D2 oder E, eingesetzt werden.

[0063] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe, einer Catecholat-Gruppe und einer alpha-Keto-Carboxylat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere Azotobactin D eingesetzt werden.

[0064] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe, einer Catecholat-Gruppe und einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere ein Pseudobactin eingesetzt werden, insbesondere Pseudobactin, Pseudobactin 7NSK2, 7SR1, A, A214, M114 oder St3.

[0065] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe, einer Catecholat-Gruppe und einem teilweise hydrogenierten Oxazol-Ring kann erfindungsgemäß insbesondere Acinetobactin eingesetzt werden.

[0066] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe, einer alpha-Hydroxy-Carboxy-

lat-Gruppe und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Pseudobactin eingesetzt werden.

[0067] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Hydroxamat-Gruppe und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Putrebactin eingesetzt werden.

[0068] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit drei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Achromobactin eingesetzt werden.

[0069] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen, zwei Carbonsäureamid-Gruppen und zwei weiteren Carboxylat-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Rhizoferrin eingesetzt werden.

[0070] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen und einer Catecholat-Gruppe können erfindungsgemäß insbesondere Alterobactine, insbesondere Alterobactin A oder B, eingesetzt werden.

[0071] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit drei Catecholat-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Agrobactin, Enterobactin (Enterochelin), Fluvibactin, Homofluvibactin oder Bacillibactin (Corynebactin) eingesetzt werden.

[0072] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Catecholat-Gruppen und einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere Petrobactin eingesetzt werden.

[0073] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei Catecholat-Gruppen und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Salmochelin, Azotochelin oder ein Myxochelin, insbesondere Myxochelin A oder B, eingesetzt werden.

[0074] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit einer Catecholat-Gruppe und zwei Carbonsäureamid-Gruppen kann erfindungsgemäß insbesondere Chrysobactin eingesetzt werden.

[0075] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit drei teilweise hydrogenierten Thiazol-Ringen kann erfindungsgemäß insbesondere Yersiniabactin eingesetzt werden.

[0076] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei teilweise hydrogenierten Thiazol-Ringen kann erfindungsgemäß insbesondere Ferrithiocin oder Pyochelin A eingesetzt werden.

[0077] Als natürlicherweise vorkommender Siderophor mit zwei teilweise hydrogenierten Oxazol-Gruppen und einer Catecholat-Gruppe kann erfindungsgemäß insbesondere das Vulnibactin eingesetzt werden.

[0078] Als weitere natürlicherweise vorkommende, erfindungsgemäß einsetzbare Siderophore seien Daunorubicin, Succinimycin, Rifamycin, Trencam, Pseudomonin, Corrugatin, Gallichrom, Fusigen, ein Desferristaphyloferrin, insbesondere Desferristaphyloferrin A oder B, Desferrivibrioferin, Desferrimaduraferin, ein Fusarin, insbesondere Fusarin C, PM, X oder Z oder Triacetylfusarinin C, Dimerumsäure, Mugineinsäure, Coelichelin, WCS, Methanobactin, Gono-bactin, Amonabactin, insbesondere Amonabactin P oder T, ein Amphibactin, insbesondere Amphibactin G, ein Rhizo-bactin, insbesondere Rhizobactin 1021 oder DM4, Ruckerbactin, Anguibactin, Brucebactin, Carboxymycobactin, Ery-throbactin, Cepabactin, Meningobactin, Chrysobactin, Quinolobactin, Thioquinolobactin, Vibriobactin, Vanchrobactin, Parabactin und Ballibactin genannt.

[0079] Der erfindungsgemäß einsetzbare Siderophor besitzt erfindungsgemäß vorzugsweise eine Komplexbildungskonstante in Bezug auf Eisen(III) von weniger als 10^{-3} M^{-1} , besonders bevorzugt von weniger als 10^{-7} , vor allem von weniger als 10^{-20} M^{-1} .

[0080] Natürlicherweise vorkommende Siderophore werden vor allem von Mikroorganismen, insbesondere von Bakterien, hergestellt. Daneben werden Siderophore aber auch von anderen Organismen produziert, insbesondere von bestimmten Pflanzen, die mit Wurzelsymbionten eine Lebensgemeinschaft ausbilden. Erfindungsgemäß sind alle natürlicherweise vorkommende Siderophore zur Ausbildung erfindungsgemäßer Siderophor-Metall-Komplexe geeignet. Bevorzugt stammen die erfindungsgemäß einzusetzenden natürlicherweise vorkommenden Siderophore aus Mikroorganismen, besonders bevorzugt aus Bakterien, vor allem aus Acinetobacter, Actinomyces, Alcaligenes, Bordetella, Alteromonas, Agrobacterium, Aeromonas, Arthrobacter, Azotobacter, Bacillus, Corynebacterium, Brucella, Burkholderia, Erwinia, Penicillium, Aspergillus, Neurospora, Ustilago, Escherichia, Klebsiella, Aerobacter, Saccharopolyspora, Mycobacterium, Penicillium, Fusarium, Neisseria, Pseudomonas, Shewanella, Shigella, Rhizobium, Rhodotorula, Ralstonia, Salmonella, Staphylococcus, Streptomyces, Vibrio oder Yersinia.

[0081] Die natürlicherweise vorkommenden Siderophore können zum einen aus ihren natürlichen Produzenten gewonnen werden, können jedoch alternativ auch in einem anderen Organismus heterolog produziert werden, indem diese Organismen durch den Einbau der für ein oder mehrere an der Siderophor-Synthese beteiligten Enzyme kodierenden DNA gentechnisch verändert werden. Des Weiteren kommt auch die chemische Synthese von Siderophoren als weitere Alternative in Betracht.

[0082] Als Produktionsorganismen für die heterologe Produktion kommen vorzugsweise ebenfalls Mikroorganismen in Frage, bevorzugt Pilze, Hefen und Bakterien, insbesondere der Gattungen *Aspergillus*, *Bacillus*, *Brevibacillus*, *Actinomyces*, *Escherichia*, *Streptomyces*, *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Saccharomyces*, *Hansenula*, *Pichia* und *Lactobacillus*.

[0083] Die genetische Veränderung der produzierenden Organismen ist relativ einfach, wobei vielfältige gentechnische Änderungen möglich sind, um ein Siderophor in angepaßter Struktur, Reinheit, Ausbeute oder Prozeßdauer herzustellen. Dadurch kann ein Siderophor-basierter Katalysator gegenüber einem nicht biotechnisch hergestellten in besonders vielfältiger Weise an die Anforderungen angepaßt werden. Ferner ist es möglich, durch entsprechend angelegte Produktionsorganismen weitere Biomoleküle herzustellen, die für die Verwendung oder Aufreinigung des Produkts von Vorteil sind, so z.B. die Koexpression eines Wasserstoffperoxid erzeugenden Enzyms wie etwa einer Oxidase oder von Katalase, Superoxid-Dismutase und anderen Enzymen, die oxidativen Stress reduzieren. Dies ist nur mit biotechnischen Verfahren möglich.

[0084] Hinsichtlich natürlicherweise vorkommenden Siderophoren ist vorteilhaft herauszustellen, dass die biotechnische Erzeugbarkeit der Komplexliganden aus nachwachsenden Rohstoffen besonders nachhaltig ist und besonders kostengünstige Prozesswege ermöglicht, die mit herkömmlicher chemischer Synthese nicht zugänglich sind.

[0085] Ein weiterer Vorteil von natürlicherweise vorkommenden Siderophoren ist, dass sie biologisch gut abbaubar sind, da sie von zahlreichen Mikroorganismen aufgenommen werden und es sich eben um Naturstoffe handelt. Das ist von besonderem Vorteil, wenn die Komplexe bestimmungsgemäß oder durch ungewollte Vorgänge in die Umwelt gelangen. Auch Derivate natürlicherweise vorkommender Siderophore sollten entsprechend gut abbaubar sein.

[0086] Als Zentralatom für den Metall-Siderophor-Komplex kommt grundsätzlich jedes beliebige Metallatom in jeder beliebigen Oxidationsstufe in Frage. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Zentralatom des Metall-Siderophor-Komplexes um ein Element, das ausgewählt ist aus Ag, Al, Au, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V, W, Zn und Zr in beliebigen Oxidationsstufen, insbesondere um Ag(I), Al(III), Au(III), B(III), Bi(III), Ce(III), Ce(IV), Co(II), Co(III), Cr(III), Cu(I), Cu(II), Eu(II), Eu(III), Fe(II), Fe(III), Ga(III), Hg(II), Mn(II), Mn(III), Mo(IV), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Pt(II), Ru(II), Ru(III), Ru(IV), U(IV), V(IV), V(V), W(VI) oder Zn(II). Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Zentralatom des Metall-Siderophor-Komplexes um ein Übergangsmetallatom, das vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce und Cu, vor allem aus der Gruppe Co, Mn, Ce, Zn, Bi oder Fe, in beliebigen Oxidationsstufen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Zentralatom ausgewählt aus Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(II), Mn(III), Ce(III), Ce(IV), Zn(II) und Bi(III).

[0087] Erfindungsgemäß hervorgehoben seien insbesondere die Komplexe von Siderophoren mit mindestens drei Hydroxamatgruppen, insbesondere von Desferrioxaminen, Desferrichromen und Coprogen, insbesondere des Desferrioxamin E, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens zwei Hydroxamatgruppen und mindestens einer Catecholat-Gruppe, insbesondere des Pyoverdin Pa, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens zwei Hydroxamat-Gruppen und mindestens einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe, insbesondere des Ornibactins, des Arthrobactins und des Schizokinens, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens zwei Hydroxamat-Gruppen und mindestens einer Carbonsäureamid-Gruppe, insbesondere der Rhodotorul-säure, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens drei teilweise hydrogenierten Thiazol-Ringen, insbesondere des Yersiniabactins, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen, mindestens zwei Carbonsäureamid-Gruppen und mindestens zwei weiteren Carboxylat-Gruppen, insbesondere des Rhiz-offerrins, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens drei Catecholat-Gruppen, insbesondere des Enterobactins, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cu, V und Bi.

[0088] Der Metall-Siderophor-Komplex kann in Form jedes beliebigen Salzes vorliegen und gegebenenfalls auch weitere Liganden und/oder Coliganden umfassen. Als Liganden und/oder Coliganden kommen insbesondere beliebige Salzanionen, Phosphonate, Amine, Polymere, Polyole sowie Cobuilder und Tenside in Betracht, insbesondere die weiter unten beispielhaft aufgezählten Cobuilder und Tenside. Als Gegenionen kommen in Abhängigkeit von der Ladung des Metall-Siderophor-Komplexes kationische Gegenionen wie insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallionen oder anionische Gegenionen wie insbesondere Halogenid-Ionen oder die Anionen organischer Säuren in Betracht.

[0089] Die Herstellung des Metall-Siderophor-Komplexes kann in der Regel auf einfache Weise dadurch erfolgen, dass ein Metallsalz des entsprechenden Metalls mit dem entsprechenden Siderophor oder einem Salz des entsprechenden Siderophors in wässriger Umgebung vermischt wird. Durch Einstellen eines geeigneten Redoxpotentials kann die Entstehung einer gewünschten Oxidationsstufe begünstigt werden.

[0090] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Siderophor-Metall-Komplexe, dadurch gekennzeichnet, dass das Zentralatom ausgewählt ist aus Ag, Al, Au, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V, W, Zn und Zr in beliebigen Oxidationsstufen, insbesondere aus Ag(I), Al(III), Au(III), B(III), Bi(III), Ce(III), Ce(IV), Co(II), Co(III), Cr(III), Cu(I), Cu(II), Eu(II), Eu(III), Fe(II), Fe(III), Ga(III), Hg(II), Mn(II), Mn(III), Mo(IV), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Pt(II), Ru(II), Ru(III), Ru(IV), U(IV), V(IV), V(V), W(VI) oder Zn(II), mit Ausnahme der Metall-Komplexe der Desferrioxamine B und E, vorzugsweise mit Ausnahme der Metall-Komplexe aller Desferrioxamine, sowie mit Ausnahme der Metall-Komplexe des Desferrithiocins, des Methanobactins, der Al- und Cr-Komplexe, vorzugsweise aller Metall-Komplexe, des Pyoverdin Pf244 und der Al-, Cu-, Mn- und Zn-Komplexe, vorzugsweise aller Metall-Komplexe des Pyoverdins aus *Pseudomonas aeruginosa*, besonders bevorzugt mit Ausnahme der Metallkomplexe aller Pyoverdine. Bei dem Sidero-

phor kann es sich ansonsten um jeden beliebigen der oben angegebenen Siderophore handeln.

[0091] Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Zentralatom des Metall-Siderophor-Komplexes um ein Übergangsmetallatom, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mn, W, Co, Cr, Zn, Bi, Mo, V, Ce und Cu, vor allem aus der Gruppe Co, Mn, Ce, Zn oder Bi, in beliebigen Oxidationsstufen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Zentralatom ausgewählt aus Co(II), Co(III), Mn(II), Mn(III), Ce(III), Ce(IV), Zn(II) und Bi(III).

[0092] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Metall-Siderophor-Komplexe ausgewählt aus Komplexen des Coprogens mit Metallionen von Mn, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexen von Siderophoren mit mindestens zwei Hydroxamat-Gruppen und mindestens einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe, insbesondere des Ornibactins, des Arthrobactins und des Schizokinens, mit Metallionen von Mn, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexen von Siderophoren mit mindestens zwei Hydroxamat-Gruppen und mindestens einer Carbonsäureamid-Gruppe, insbesondere der Rhodotorulsäure, mit Metallionen von Mn, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexen von Siderophoren mit mindestens drei teilweise hydrogenierten Thiazol-Ringen, insbesondere des Yersiniabactins, mit Metallionen von Mn, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V und Bi; Komplexen von Siderophoren mit mindestens zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen, mindestens zwei Carbonsäureamid-Gruppen und mindestens zwei weiteren Carboxylat-Gruppen, insbesondere des Rhizoferrins, mit Metallionen von Mn, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexen von Siderophoren mit mindestens drei Catechol-Gruppen, insbesondere des Enterobactins, mit Metallionen von Mn, Co, Ce, Cu, V und Bi.

[0093] Ein besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung insbesondere der zuvor genannten Siderophor-Metall-Komplexe mit den angegebenen Zentralatomen in Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere zur Reinigung textiler Flächengebilde oder zur Reinigung harter Oberflächen.

[0094] Ein weiterer besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung insbesondere der zuvor genannten Siderophor-Metall-Komplexe mit den angegebenen Zentralatomen als Hilfsmittel zur Reinigung textiler Flächengebilde sowie als Hilfsmittel zur Reinigung harter Oberflächen.

[0095] Ein weiterer besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso die Verwendung insbesondere der zuvor genannten Siderophor-Metall-Komplexe mit den angegebenen Zentralatomen zum Bleichen von Zellstoff und/oder Roh-Baumwolle.

[0096] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Tensidhaltige, die einen erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplex enthalten.

[0097] Bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln kann es sich um alle denkbaren Reinigungsmittelarten handeln, sowohl um Konzentrate als auch um unverdünnt anzuwendende Mittel, zum Einsatz im kommerziellen Maßstab, in der Waschmaschine oder bei der Hand-Wäsche, beziehungsweise -Reinigung. Dazu gehören beispielsweise Waschmittel für Textilien, Teppiche, oder Naturfasern, für die nach der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung Waschmittel verwendet wird. Dazu gehören beispielsweise auch Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen oder manuelle Geschirrspülmittel oder Reiniger für harte Oberflächen wie Metall, Glas, Porzellan, Keramik, Kacheln, Stein, lackierte Oberflächen, Kunststoffe, Holz oder Leder; für solche wird nach der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung Reinigungsmittel verwendet. Im weiteren Sinne sind auch Sterilisations- und Desinfektionsmittel als Wasch- und Reinigungsmittel im erfindungsgemäßen Sinne anzusehen.

[0098] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen alle nach dem Stand der Technik etablierten und/oder alle zweckmäßigen Darreichungsformen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel. Dazu zählen beispielsweise feste, pulverförmige, flüssige, gelförmige oder pastöse Mittel, gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen, komprimiert oder nicht komprimiert; ferner gehören beispielsweise dazu: Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches, sowohl in Großgebinden als auch portionsweise abgepackt.

[0099] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplexe in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, vor allem von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0100] Neben den erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplexen können gegebenenfalls zusätzlich auch andere Bleichkatalysatoren und/oder Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Hinsichtlich bevorzugt eingesetzter Substanzen dieser Substanzklassen sowie bevorzugter Einsatzmengen wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0101] Der Aktivsauerstoffgehalt der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der maschinellen Geschirrspülmittel, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise zwischen 0,4 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,6 und 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Mittel weisen einen Aktivsauerstoffgehalt oberhalb 0,3 Gew.-%, bevorzugt oberhalb 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 0,8 Gew.-% und insbesondere oberhalb 1,0 Gew.-% auf.

[0102] Alternativ zu als auch gleichzeitig mit den Bleichmitteln können zum Bereitstellen des Wasserstoffperoxids auch Enzyme eingesetzt werden, die ausgehend von anderen Substraten dazu in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in situ zu erzeugen. Es handelt sich hierbei um Oxidoreduktasen, die Elektronen von - in der Regel - einem organischen Substrat, etwa der Glucose, auf Sauerstoff als Elektronenakzeptor transferieren können und so die Ausbildung des

gewünschten Wasserstoffperoxids in situ ermöglichen. Die Oxidoreduktase kann hierbei zusammen mit dem entsprechenden organischen Substrat eingesetzt werden. Da die zu behandelnden Anschmutzungen jedoch bereits das erforderliche Substrat enthalten können, kann der Einsatz der Oxidoreduktasen gegebenenfalls auch ohne Zusatz des entsprechenden Substrats erfolgen.

[0103] Hinsichtlich erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbaren Wasserstoffperoxid erzeugenden Oxidoreduktasen und deren bevorzugten Einsatzmengen wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0104] Außer mindestens einem Siderophor und/oder mindestens einem Siderophor-Metall-Komplex und den zuvor genannten vorzugsweise enthaltenen Bleichmitteln und optional enthaltenen weiteren Bleichhilfsstoffen enthält ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe wie weitere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Builder, Lösungsmittel, Verdicker sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, die im folgenden ausgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Tenside, insbesondere ausgewählt aus nichtionischen, anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden. Als Tenside werden erfindungsgemäß vorzugsweise nichtionische, anionische und/oder amphotere Tenside eingesetzt. Die Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln insgesamt in einer Menge von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten.

[0105] Hinsichtlich erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbaren Builder- und Cobuilder-Substanzen, Polymeren, Lösungsmitteln und Verdickern sowie deren bevorzugten Einsatzkonzentrationen wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0106] Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel kann gegebenenfalls als weitere übliche Inhaltsstoffe Sequestrierungsmittel, Elektrolyte und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Desintegrationshilfsstoffe, Abrasivstoffe, "Soil-Release"-Wirkstoffe bzw. "Soil-Repellents", Farb- und/oder Duftstoffe, sowie antimikrobielle Wirkstoffe, UV-Absorbenzien. Hinsichtlich bevorzugter Ausführungen dieser weiteren üblichen Inhaltsstoffen sowie bevorzugter Einsatzmengen wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0107] Als besonders vorteilhafte Bleichkatalysatorgranulate haben sich solche herausgestellt, die bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats

a) 0,1 bis 30 Gew.-% des Metall-Siderophor-Komplexes sowie gegebenenfalls weiteren Bleichkatalysator,

b) 10 bis 99 Gew.-% eines Trägermaterials, sowie

c) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Bindemittels aus der Gruppe der organischen Polymere enthalten.

[0108] Der gegebenenfalls einzusetzende weitere Bleichkatalysator gemäß a) ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den bereits zuvor genannten weiteren Bleichkatalysatoren.

[0109] Als Trägermaterial b) eignen sich grundsätzlich alle in Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzbaren mit den übrigen Inhaltsstoffen kompatiblen Substanzen oder Substanzgemische, insbesondere die bereits zuvor aufgezählten Gerüststoffe, vor allem die Carbonate, einschließlich der Hydrogencarbonate, die Sulfate, die Chloride, die Silikate und die Phosphate. Als Trägermaterial eignen sich hierbei insbesondere Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, Alkaliphosphate und Mischungen dieser Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat, und/oder Alkaliphosphate eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Trägermaterial das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) oder das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat) eingesetzt.

[0110] Der Gewichtsanteil des Trägermaterials b) am Gesamtgewicht der Bleichkatalysatorgranulate kann in eingangs angegebenen Grenzen variiert werden, wobei sich hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und der tatsächlichen Bleichleistung nach der Konfektionierung mit weiteren wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffen insbesondere Gewichtsanteile oberhalb 20 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-% und insbesondere oberhalb 60 Gew.-% als vorteilhaft erwiesen haben. Folglich werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Bleichkatalysatorgranulate bevorzugt, bei denen der Gewichtsanteil des Trägermaterials b) am Gesamtgewicht des Granulats 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 95 Gew.-% und insbesondere zwischen 60 und 90 Gew.-% beträgt.

[0111] Als dritten Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen Bleichaktivatorgranulate ein Bindemittel c) aus der Gruppe der organischen Polymere. Die Polymere können nichtionischer, anionscher, kationischer oder amphoterer Natur sein. Natürliche Polymere und modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs sind ebenso einsetzbar wie synthetische Polymere.

[0112] Zur Gruppe der mit besonderem Vorzug als Bindemittel c) eingesetzten nichtionischen Polymere zählen Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone und Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenoxide. Bevorzugte Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole weisen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} auf. Bevorzugte Polyethylenoxide haben Molmassen im Bereich von

ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000.

[0113] Zu der Gruppe der mit besonderem Vorzug als Bindemittel c) eingesetzten anionischen Polymere gehören insbesondere homo- oder copolymere Polycarboxylate, Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, insbesondere solche, die bereits zuvor als für Wasch- und Reinigungsmittel brauchbare organische Gerüstsubstanzen genannt wurden, sowie Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere, insbesondere solche, die bereits zuvor als brauchbare Enthärter genannt wurden.

[0114] Hinsichtlich der Gruppe der mit besonderem Vorzug als Bindemittel c) eingesetzten kationischen und amphoteren Polymere wird auf die in der Offenlegungsschrift WO2008/101909 als wasch- und reinigungsaktive Polymere aufgezählten Polymere verwiesen.

[0115] In erfindungsgemäß bevorzugten Bleichkatalysatorgranulaten beträgt der Gewichtsanteil des Bindemittels c) am Gesamtgewicht des Granulats zwischen 0,2 und 4,5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,0 und 4,0 Gew.-%.

[0116] Die Bleichkatalysatorgranulate besitzen vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße zwischen 0,1 und 1,0 mm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 0,8 mm und insbesondere zwischen 0,3 und 0,7 mm, wobei der Gewichtsanteil der Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 0,1 mm vorzugsweise mindestens 4 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 6 Gew.-% und insbesondere mindestens 8 Gew.-%, jedoch gleichzeitig vorzugsweise maximal 80 Gew.%, besonders bevorzugt maximal 60 Gew.-% und insbesondere maximal 40 Gew.-% beträgt, und der Gewichtsanteil der Teilchen mit einer Teilchengröße zwischen 0,2 und 0,8 mm vorzugsweise zwischen 30 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 45 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 60 Gew.-% beträgt

[0117] Außer dem Bleichkatalysator können auch Enzyme oder andere Inhaltsstoffe, insbesondere sensitive, auf die zuvor beschriebene Art und Weise konfektioniert werden.

[0118] Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel, insbesondere ein erfindungsgemäßer Reiniger für harte Oberflächen, kann auch ein oder mehrere Treibmittel (INCI Propellants), üblicherweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 30 Gew.%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 6 Gew.%, enthalten.

[0119] Einen eigenen Erfindungsgegenstand stellen Verfahren zur Reinigung von Textilien oder von harten Oberflächen dar, bei denen wenigstens in einem der Verfahrensschritte ein erfindungsgemäßer Siderophor-Metall-Komplex verwendet wird. Hierunter fallen sowohl manuelle als auch maschinelle Verfahren, wobei maschinelle Verfahren aufgrund ihrer präziseren Steuerbarkeit, was beispielsweise die eingesetzten Mengen und Einwirkzeiten angeht, bevorzugt sind.

[0120] Einen eigenen Erfindungsgegenstand stellt die Verwendung von erfindungsgemäßen Siderophor-Metall-Komplexen zur Reinigung von Textilien oder von harten Oberflächen dar.

[0121] Ein erfindungsgemäßes, pulverförmiges Vollwaschmittel kann vorzugsweise z.B. Komponenten enthalten, die ausgewählt sind aus den folgenden:

- Aniontenside, wie z.B. Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, in Mengen von vorteilhafterweise 5-30 Gew.%, vorzugsweise 8-15 Gew.%, insbesondere 15-20 Gew.-%,
- Nichtionische Tenside, wie z.B. Fettalkoholpolyglycoether, Alkylpolyglucosid, Fettsäureglucamid, vorteilhafterweise 0,1-20 Gew.-%, vorzugsweise 2-15 Gew.%, insbesondere 6-11 Gew.%,
- Gerüststoffe, wie z.B. Zeolith, Polycarboxylat, Natriumcitrat, 5-60 Gew.%, vorzugsweise 10-55 Gew.%, insbesondere 15-40 Gew.%,
- Alkalien, wie z.B. Natriumcarbonat, vorteilhafterweise 1-30 Gew.%, vorzugsweise 2-25 Gew.-%, insbesondere 5-20 Gew.-%,
- Bleichmittel, wie z.B. Natriumperborat, Natriumpercarbonat, vorteilhafterweise 5-25 Gew.-%, vorzugsweise 10-20 Gew.-%,
- Korrosionsinhibitoren, z.B. Natriumsilicat vorteilhafterweise 1-6 Gew.%, vorzugsweise 2-5 Gew.%, insbesondere 3-4 Gew.-%,
- Stabilisatoren, z.B. Phosphonate vorteilhafterweise 0-1 Gew.%,
- Schauminhibitor, z.B. Seife, Siliconöle, Paraffine vorteilhafterweise 0,1-4 Gew.%, vorzugsweise 0,2-2 Gew.%, insbesondere 1-3 Gew.-%,
- Enzyme, z.B. Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Lipasen, vorteilhafterweise 0,1-2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-1 Gew.-%, insbesondere 0,3-0,8 Gew.-%,
- Vergrauungsinhibitor, z.B. Carboxymethylcellulose, vorteilhafterweise 0-1 Gew.%,
- Verfärbungsinhibitor, z.B. Polyvinylpyrrolidon-Derivate, vorteilhafterweise 0-2 Gew.-%,
- Stellmittel, z.B. Natriumsulfat, vorteilhafterweise 0-20 Gew.-%,
- Optische Aufheller, z.B. Stilben-Derivat, Biphenyl-Derivat, vorteilhafterweise 0,1-0,3 Gew.-%, insbesondere 0,1-0,4 Gew.-%,
- Duftstoffe, ,
- Wasser,

- Seife,
- Bleichaktivatoren
- Cellulosderivate
- Schmutzabweiser,
- 5 - 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.% Siderophore und/oder Siderophor-Metall-Komplexe als Bleichkatalysatoren.

[0122] Ein erfindungsgemäßes flüssiges Vollwaschmittel kann vorzugsweise z.B. folgende Komponenten enthalten, die ausgewählt sind aus den folgenden:

- Aniontenside, wie z.B. Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, in Mengen von vorteilhafterweise 5-40 Gew.%, vorzugsweise 8-30 Gew.%, insbesondere 15-25 Gew.-%,
- Nichtionische Tenside, wie z.B. Fettalkoholpolyglycolether, Alkylpolyglucosid, Fettsäureglucamid, vorteilhafterweise 0,1-25 Gew.%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%, insbesondere 10-15 Gew.-%,
- 15 - Gerüststoff, wie z.B. Zeolith, Polycarboxylat, Natriumcitrat, vorteilhafterweise 0-15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01-10 Gew.%, insbesondere 0,1-5 Gew.-%,
- Schauminhibitor, z.B. Seife, Siliconöle, Paraffine, vorteilhafterweise z1 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-2 Gew.%, insbesondere 1-3 Gew.-%,
- Enzyme, z.B. Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Lipasen, vorteilhafterweise 0,1-2 Gew.%, vorzugsweise 0,2-1 Gew.%, insbesondere 0,3-0,8 Gew.-%,
- 20 - Optische Aufheller, z.B. Stilben-Derivat, Biphenyl-Derivat, vorteilhafterweise 0,1-0,3 Gew.-%, insbesondere 0,1-0,4 Gew.%,
- Duftstoffe
- Stabilisatoren,
- 25 - Wasser,
- Seife, vorteilhafterweise 1-20 Gew.%, vorzugsweise 2-15 Gew.%, insbesondere 5-10 Gew.-%,
- Alkohole/Lösungsmittel, vorteilhafterweise 0-25 Gew.%, vorzugsweise 1-20 Gew.%" insbesondere 2-15 Gew.-%,
- 2 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% Bleichmittel; sowie
- 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% Siderophore und/oder Siderophor-Metall-Komplexe als Bleichkatalysatoren.
- 30

[0123] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Erzeugnis, enthaltend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung bzw. ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere einen erfindungsgemäßen Reiniger für harte Oberflächen, und einen Sprühsponder. Bei dem Erzeugnis kann es sich hierbei sowohl um ein Einkammer- als auch um ein Mehrkammerbehältnis, insbesondere ein Zweikammerbehältnis handeln. Bevorzugt ist der Sprühsponder hierbei ein manuell aktivierter Sprühsponder, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aerosolsprühsponder (Druckgasbehälter; auch u.a. als Spraydose bezeichnet), selbst Druck aufbauende Sprühsponder, Pumpsprühsponder und Triggersprühsponder, insbesondere Pumpsprühsponder und Triggersprühsponder mit einem Behälter aus transparentem Polyethylen oder Polyethylenterephthalat. Sprühsponder werden ausführlicher in der WO 96/04940 (Procter & Gamble) und den darin zu Sprühspondern zitierten US-Patenten, auf die in dieser Hinsicht sämtlich Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird, beschrieben. Triggersprühsponder und Pumpzerstäuber besitzen gegenüber Druckgasbehältern den Vorteil, daß kein Treibmittel eingesetzt werden muß. Durch geeignete, partikelgängige Aufsätze, Düsen etc. (sog. "nozzle-Ventile") auf dem Sprühsponder kann gegebenenfalls enthaltenes Enzym in dieser Ausführungsform optional auch in auf Partikeln immobilisierter Form dem Mittel beigefügt werden und so als Reinigungsschaum dosiert werden.

[0124] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel umfassen

- 5 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% Gerüststoff(e), mit Ausnahme wasch- und reinigungsaktiver Polymere;
- 50 - 2 bis 28 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-% und insbesondere 6 bis 15 Gew.-% wasch- und reinigungsaktive Polymere;
- 0,5 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) und/oder amphotere(s) Tensid(e);
- 0,5 bis 8 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% Enzym(e);
- 55 - 2 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% . Bleichmittel; sowie
- 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% Siderophore und/oder Siderophor-Metall-Komplexe als Bleichkatalysatoren.

[0125] Die Konfektionierung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die erfindungsgemäßen Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0126] Erfindungsgemäße Mittel können in Form einphasiger oder mehrphasiger Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegt, werden besonders bevorzugt. Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen.

[0127] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie darauf zu beschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von Desferrioxamin E-Metallkomplexen und Untersuchung ihrer Bleichwirkung auf Tee

a) Herstellung der Teelösung

[0128] 1,6 g schwarzer, unparfümierter Tee wird mit einem Liter destilliertem Wasser siedend aufgegossen und für 5 Minuten ziehen gelassen. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile durch einen Faltenfilter abfiltriert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der pH-Wert mit Natriumhydroxidlösung auf 10,0 eingestellt. Die Lösung kann 1-2 Tage lang verwendet werden.

b) Herstellung der Siderophor-Metallkomplexe

[0129] 0,025 mmol (bezogen auf das Metallatom) des zu untersuchenden Metallsalzes wird in 25 mL entionisiertem Wasser mit 0,050 mmol Desferrioxamin E (DFE) für bis zu 24 Stunden bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß gerührt. Anschließend wird der pH auf 10 eingestellt und 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann durch Sterilfiltration durch einen Spritzen-Vorsatzfilter von unlöslichen Bestandteilen befreit. Eine metallfreie Lösung von Desferrioxamin E wird genauso angesetzt, jedoch nicht mit Metallsalz versetzt.

c) Messung der Bleichleistung

[0130] Es wird frisch eine Wasserstoffperoxidlösung aus 1050 μL 30%igem Perhydrol in 100 mL Boratpuffer angesetzt. Die Metallkomplexe werden mit 50 mM Boratpuffer, pH 10,0 auf 5,88 mg des Metalls pro Liter verdünnt. Zum Vergleich wird die Bleichleistung eines handelsüblichen Bleichkatalysators bestimmt. Hierfür wird eine Mn-TACN-Lösung (Komplex aus Manganionen und Triazacyclononan) mit 5,88 mg Mn pro Liter angesetzt.

Tabelle 1: Pipettierschema:

	Nullwert	unkatalysierte Bleiche	Komplex-katalysiert
Teelösung	400 μL	400 μL	400 μL
Boratpuffer	100 μL	100 μL	100 μL
entionisiertes Wasser	500 μL	400 μL	300 μL
H ₂ O ₂ -Lösung	0 μL	100 μL	100 μL
Siderophor-Metall-Komplex-Lösung	0 μL	0 μL	100 μL

[0131] Die Wasserstoffperoxid-Lösung wird als letzte zugegeben, bevor die Ansätze verschlossen und bei 40°C für eine Stunde inkubiert werden. Anschließend erfolgt die Extinktionsmessung bei 400 nm im Spektralphotometer gegen Wasser. Die Extinktionsabnahme ΔE abzüglich derjenigen der unkatalysierten Bleiche ist ein Maß für die Bleichleistung und zeigt an, wie stark der getestete Metallkomplex die Wasserstoffperoxid-Bleiche begünstigen kann.

Tabelle 2: Bleichleistung von DFE-Metallakomplexen im Vergleich zu Mn-TACN

Probe / verwendetes Metallsalz	$\Delta E - \Delta E$ des Nullwertes	Verbesserung (%) gegenüber unkatalysiert	Verbesserung (%) gegenüber Mn-TACN
Ohne Metallkomplex (unkatalysiert)	0,305	0,0	
Mn-TACN	0,565	85,2	0,0
Desferrioxamin E ohne Metallsalz	0,258	-15,4	-54,3
$\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit Desferrioxamin E	0,277	-9,2	-51,0
MnCl_2 mit Desferrioxamin E	0,332	8,9	-41,2
CoCl_2 mit Desferrioxamin E	0,681	123,3	20,5

[0132] Es zeigt sich, dass mit den Siderophor-Metallkomplexen von Mangan und Cobalt die Bleichleistung von Wasserstoffperoxid verbessert werden konnte. Mit dem Cobalt-Komplex wurde darüber hinaus eine bessere Bleichleistung erzielt als mit Mn-TACN, welches als Beispiel für den bisherigen Stand der Technik verwendet wurde.

Beispiel 2: Herstellung weiterer Siderophor-Metallkomplexe und Untersuchung ihrer Bleichwirkung auf Tee

[0133] Die Herstellung der Siderophor-Metall-Komplexe sowie die übrige Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Waschversuche wurden jedoch nicht in Wasser durchgeführt, sondern in der Rezeptur eines handelsüblichen Flüssigwaschmittels als Matrix.

[0134] Hergestellt und auf ihre Bleichleistung untersucht wurden unterschiedliche Metallkomplexe der folgenden Siderophore:

- a) Siderophore mit drei Hydroxamatgruppen: Ferrichrom, Coprogen
- b) Siderophore mit zwei Hydroxamatgruppen und einer Catecholat-Gruppe: Pyoverdin Pa
- c) Siderophore mit zwei Hydroxamatgruppen und einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe: Ornibactin, Arthrobactin, Schizokinen
- d) Siderophore mit zwei Hydroxamatgruppen und mehreren Carbonsäureamid-Gruppen: Rhodotorulsäure
- e) Siderophore mit drei teilweise hydrogenierten Thiazol-Ringen: Yersiniabactin
- f) Siderophore mit zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen, zwei Carbonsäureamid-Gruppen und zwei weiteren Carboxylat-Gruppen: Rhizoferrin
- g) Siderophore mit drei Catecholat-Gruppen: Enterobactin

[0135] Zur Auswertung der Bleichleistung wurde die Bleichleistung der Lösung mit Wasserstoffperoxid ohne Katalysator auf 100 % gesetzt, so dass entsprechend Werte über 100 eine bessere Bleichleistung und Werte unter 100 eine schlechtere Bleichleistung als das Waschmittel mit Wasserstoffperoxid ohne Katalysator bedeuten.

Tabelle 3: Bleichleistung verschiedener Siderophor-Metall-Komplexe

	Ce	Eu	Ti	VOSO ₄	Na ₃ VO ₄	Cr	Mo	W	Mn(II)	Mn(III)
Rhodotorulsäure	150	115	116	138	133	133	140	134	145	145
Ornibactin	149	99	109	136	122	130	137	144	138	148
Pyoverdin Pa	161	103	95	122	152	119	142	117	134	144
Rhizoferrin	153	104	85	106	133	116	129	117	119	107
Arthrobactin	138	89	93	115	137	119	124	126	117	125
Coprogen	154	93	92	117	141	111	129	122	125	134
Enterobactin	121	92	66	96	112	91	93	87	128	131

EP 2 129 762 B2

(fortgesetzt)

	Ce	Eu	Ti	VOSO ₄	Na ₃ VO ₄	Cr	Mo	W	Mn(II)	Mn(III)
Ferrichrom	141	98	91	111	131	96	130	130	137	124
Yersiniabactin	138	88	83	115	142	120	123	116	136	139
Schizokinen	163	121	115	168	146	155	170	151	173	152

Tabelle 4: Bleichleistung verschiedener Siderophor Metall-Komplexe

	Fe(II)	Fe(III)	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Ga	Bi
RhodotoullicAcid	136	99	333	108	119	132	100	114	131
Ornibactin	130	88	342	110	135	146	107	107	128
Pyoverdin Pa	126	94	349	92	148	128	92	106	137
Rhizoferrin	128	85	288	95	131	142	93	99	134
Arthrobactin	109	101	340	97	137	122	95	91	125
Coprogen	113	83	313	97	131	114	91	85	137
Enterobactin	99	68	362	76	115	104	79	79	112
Ferrichrom	114	108	337	94	122	117	95	92	134
Yersiniabactin	123	107	347	94	133	121	85	94	134
Schizokinen	138	149	290	98	131	152	119	114	144

[0136] Wie der Tabelle zu entnehmen ist, kann durch zahlreiche unterschiedliche Siderophor-Metall-Komplexe eine deutliche Verbesserung der Bleichleistung erreicht werden. Besonders auffällig ist die durchgängig starke Erhöhung der Bleichleistung durch Komplexe von Siderophoren mit Cer-, Vanadium-, Mangan- und Cobalt-Ionen. Auffällig ist des Weiteren die durchgängig starke Bleichleistung von Metall-Komplexen des Schizokinens, der Rhodotrulsäure und des Ornibactins.

Beispiel 3: Bleiche von Tee- und Blaubeeransammlungen auf Textilien durch Mn-DFE und Mn-Schizokinen

[0137] Mit dem Mn-Desferrioxamin-Komplex entsprechend Beispiel 1 wurde die Bleichwirkung auf Tee- und Blaubeeransammlungen auf Baumwollgewebe untersucht und mit einem Mn-Schizokinen-Komplex verglichen. Hierzu wurden Mini-Waschtests durchgeführt und anschließend eine quantitative digitale optische Auswertung durchgeführt.

[0138] Lösungen:

- Wasserstoffperoxidlösung aus 1050 µL 30%igem Perhydrol in 100 mL Boratpuffer (siehe Beispiel 1) angesetzt.
- Mn-Desferrioxamin-Komplex (siehe Beispiel 1) wird mit Boratpuffer 50 mM; pH 10 auf 5,88 mg des Metalls pro Liter verdünnt.
- Mn-Schizokinen-Komplex, analog zum Desferrioxamin-Komplex hergestellt.
- Synthetisches Leitungswasser bestehend aus entionisiertem Wasser mit anschließend definiert eingestellter Härte.
- Glycin / NaOH - Puffer 150 mM, pH 10.

Tabelle 5: Pipettierschema

	Nullwert	unkatalysierte Bleiche	Komplex-katalysiert
Synth. Leitungswasser	2,7 ml	2,4 ml	2,1 ml
Glycin / NaOH - Puffer	0,3 ml	0,3 ml	0,3 ml
H ₂ O ₂ -Lösung	0,0 ml	0,3 ml	0,3 ml
Siderophor-Metall-Komplex-Lösung	0,0 ml	0,0 ml	0,3 ml

[0139] Tee- und Blaubeer-Anschmutzungen auf Baumwollgewebe wurden mit 1 cm Durchmesser ausgestanzt und jeweils mit 3 mL Waschlauge gemäß dem Pipettierschema überschichtet und 30 Minuten bei Temperaturen von 30°C 40 mal pro Minute 180° um die Horizontale geschwenkt. Anschließend wurden die Gewebe unter fließendem Leitungswasser abgespült und über Nacht an der Luft getrocknet. Die Lappchen wurden dann auf einer standardisierten Oberfläche fixiert, um die Lichtreflexion zu messen: Hierzu wurde der Weißheitsgrad L^* der gewaschenen Textilien im Vergleich zu einem Weißstandard (d/8, 8mm, SCI/SCE), der auf $L^*=100$ normiert worden war, gemessen. Die Messung erfolgte an einem Farbmessgerät (Minolta Cm508d) mit einer Lichtarteinstellung von 10°/D65. Der L^* - Wert abzüglich desjenigen der unkatalysierten Bleiche ist ein Maß für die Bleichleistung und zeigt an, wie stark der getestete Metallkomplex die Wasserstoffperoxid-Bleiche begünstigt. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse des Mini-Waschtests für die Blaubeer-Anschmutzungen

Probe	L^*	ΔE gegen Nullwert	ΔE unkatalysierte Bleiche
Nullwert	75,35	0,00	
ohne Metallkomplex (unkatalysiert)	84,73	9,38	0
MnCl ₂ Mit Desferrioxamin E	86,57	11,22	1,84
MnCl ₂ mit Schizokinen	87,11	11,75	2,37

Tabelle 7: Ergebnisse des Mini-Waschtests für die Tee-Anschmutzungen

Probe	L^*	ΔE gegen Nullwert	ΔE unkatalysierte Bleiche
Nullwert	72,99	0,00	
ohne Metallkomplex (unkatalysiert)	78,42	5,43	0,00
MnCl ₂ Mit Desferrioxamin E	80,66	80,66	2,24
MnCl ₂ mit Schizokinen	80,98	80,98	2,56

[0140] Es ist erkennbar, dass der Schizokinen-Mangan-Komplex ebenso wie der Desferrioxamin-E-Mangan-Komplex die Bleichleistung von Wasserstoffperoxid sowohl in Hinblick auf die Blaubeeranschmutzung als auch in Hinblick auf die Teeanschmutzung deutlich verbessert, obwohl mit 30°C eine recht niedrige Waschttemperatur gewählt wurde.

[0141] Während es sich bei Desferrioxamin E um ein Tris-Hydroxamatsiderophor handelt, stellt Schizokinen ein Bis-Hydroxamat-alpha-Hydroxycarboxylat-Siderophor dar.

[0142] Beispiel 4: Überprüfung der Waschleistung von Mn-DFE im Vergleich zu TAED Zum Vergleich der Waschleistung des Mn-DFE im Vergleich zu der des TAED wurde der Katalysator in ein handelsübliches pulverförmiges Waschmittel mit löslichem Builder (Natriumpercarbonat) eingearbeitet. Als Katalysator wurden jeweils eingesetzt 2,7 Gew.-% TAED im Vergleich zu jeweils Mn-DFE-Komplexen mit jeweils 5 mg, 10 mg oder 20 mg Mn-Ionen. Die Waschversuche wurden durchgeführt in einer Waschmaschine Miele W 918 bei 20°C sowie 30°C, 16 °dH (deutscher Härte), pH 10.5. Es wurde jeweils für 60 Minuten im Hauptwaschgang gewaschen und der Waschvorgang wurde jeweils fünfmal wiederholt.

[0143] Als Gewebe wurden Baumwollgewebe (Co) sowie Mischgewebe aus 35 % Baumwolle und 65 % Polyester (PE/Co) eingesetzt. Folgende Anschmutzungen wurden verwendet: C-02 (Olivenöl/Ruß auf Baumwolle), C-10 (Pigment/Erdnöl/hohe Milchkonzentration auf Baumwolle), BC-2 (Kaffee auf Baumwolle), BC-3 (Tee auf Baumwolle), CS-1 (gealtertes Blut auf Baumwolle), CS-3 (gealterter Rotwein auf Baumwolle), CS-10 (Butterfett mit Farbstoff auf Baumwolle), CS-12 (Schwarze Johannisbeere auf Baumwolle), CS-13 (Apfelsaft auf Baumwolle), CS-44 (Schokoladengetränk auf Baumwolle), CS-103 (nicht-gealterter Rotwein auf Baumwolle), E-117 (Blut/Milch/Tinte auf Polyester/Baumwoll-Mischgewebe), E-160 (Schokoladencreme auf Baumwolle), PCS-17 (Makeup auf Polyester/Baumwoll-Mischgewebe).

Tabelle 8: Waschergebnisse bei 30°C

Anschmutzung		Gewebe	TAED	Mn-DFE (10 mg Mn)	Mn-DFE (20mg Mn)	LSD
C-02	Olivenöl/Ruß	Co	31,2	33,3	34,3	1,9
BC-2	Kaffee	Co	63,3	64,5	64,7	0,9
BC-3	Tee	Co	62,7	66,3	67,2	2,2

(fortgesetzt)

Anschmutzung		Gewebe	TAED	Mn-DFE (10 mg Mn)	Mn-DFE (20 mg Mn)	LSD
CS-12	schw. Johannisb.	Co	65,9	70,6	70,5	2,2
CS-13	Apfelsaft	Co	84,4	85,6	85,7	0,7
CS-103	Rotwein, nicht gealtert	Co	70,8	74,2	73,1	2,2
CS-44	Schokodrink	Co	48,5	53,4	55,4	3,1
C-10	PigmenUErdnußöl/hohe Milchkonz.	Co	55,8	56,8	56,8	0,9
E-160	Schokocreme	Co	61,8	64,9	66,7	2,2
CS-1	Gealtertes Blut	Co	47,2	48,5	49,2	5,4

Tabelle 9: Waschergebnisse bei 20°C

Anschmutzung		Gewebe	TAED	Mn-DFE (5 mg Mn)	Mn-DFE (10 mg Mn)	Mn-DFE (20 mg Mn)	LSD
CS-10	Butterfett mit Farbstoff	Co	72,7	72,6	73,3	74,8	0,7
BC-2	Kaffee	Co	62,1	63,1	63,0	63,7	1,4
BC-3	Tee	Co	59,7	60,6	61,2	63,4	2,6
CS-12	schw. Johannisb.	Co	66,4	68,5	69,6	70,9	2,9
CS-13	Apfelsaft	Co	83,7	84,8	85,4	85,4	1,1
CS-44	Schokodrink	Co	47,3	48,7	50,1	52,3	2,5
CS-3	Rotwein, gealtert	Co	61,5	62,9	64,0	65,6	2,0
E-117	Blut/Milch/Tinte	PE/Co	16,9	17,9	17,2	17,5	1,1
E-160	Schokocreme	Co	60,7	61,8	63,1	64,0	2,6
PCS-17	Makeup	PE/Co	77,6	77,0	78,0	78,8	1,4

[0144] Es ist zu erkennen, dass das Mn-DFE an allen getesteten Anschmutzungen sowohl bei 20°C als auch bei 30°C eine zumindest etwas bessere, an einigen Anschmutzungen eine sogar deutlich bessere Reinigungsleistung aufweist als das TAED, das eine ähnlich geringe Faserschädigung bewirkt wie das Mn-DFE. Die Reinigungsleistung ist wie zu erwarten bei 20°C geringer als bei 30°C, wobei der Abfall der Reinigungsleistung relativ gering ist.

Beispiel 5: Bleiche mit Luftsauerstoff

[0145] Zur Überprüfung der Bleichleistung ohne Zusatz von Oxidationsmitteln, d.h. mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel, wurden Versuche mit Mn-Desferrioxamin und zum Vergleich mit Mn-Komplexen von Triazacyclononan (TACN) und Tetraazacyclododecan, dem Mn-Komplex eines Terpyridins sowie mit Cobaltpentamin an Baumwoll-Läppchen durchgeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben mit dem Unterschied, dass kein Wasserstoffperoxid hinzugegeben wurde und der pH auf 11,0 eingestellt wurde. Außerdem erfolgte Inkubation für 60 Minuten anstelle von 30 Minuten. Wie in Beispiel 3 wurde als Matrix die Rezeptur eines handelsüblichen Flüssigwaschmittels verwendet, wobei als Puffer eine 150 mM Glycin/NaOH-Lösung eingesetzt wurde. Als Anschmutzung wurden Tee (EMPA167-13-07) und Blaubeere (CFT CS-15 025 0) eingesetzt. Aus den erhaltenen Werten wurde anschließend der Mittelwert gebildet.

Tabelle 10: Ergebnisse der Luftsauerstoff-Bleiche

Probe	gemittelte Aufhellung ΔL
Flüssigwaschmittel (Matrix)	0,00
Matrix, pH11	1,09
Matrix + Mn(III)DFE (10 μ M Mn), pH11	1,61
Matrix + Mn-Terpyridin (10 μ M Mn), pH11	0,92
Matrix + Mn-TACN (10 μ M Mn) pH11	0,78
Matrix + Mn-Tetraazacyclododecan (10 μ M Mn), pH11	1,11
Matrix + Cobaltpentamin (10 μ M Mn), pH11	1,25

[0146] Es ist zu erkennen, dass Mn-DFE auch mit Luftsauerstoff als einziger Sauerstoffquelle einen signifikanten Bleicheffekt bewirkt im Gegensatz zu den zum Vergleich eingesetzten im Stand der Technik bekannten Mn-haltigen Katalysatoren.

Beispiel 6: Ermittlung der Farbschädigung

[0147] Zur Ermittlung der Farbschädigung wurden Tests an unterschiedlichen und unterschiedlich gefärbten Geweben durchgeführt wie von Luijckx et al. (Tenside Surf. Det. 41 (2004) 4) beschrieben. Es wurde hierzu jeweils 20 Mal bei 40°C mit einem Waschmittel enthaltend Mn-DFE (10 mg Mn) gewaschen. Zum Vergleich wurde jeweils die gleiche stöchiometrische Menge an Mn-TACN eingesetzt. Es stellte sich hierbei heraus, dass das Mn-DFE an zahlreichen gefärbten Geweben eine sehr viel schwächere Farbschädigung bewirkt als das Mn-TACN. So wurde bei Verwendung von Mn-DFE insbesondere an Direct Yellow auf Baumwolle sowie an Reactive Blue B3 auf Baumwolle eine etwa 10fach schwächere Farbschädigung beobachtet als bei Verwendung von Mn-TACN.

Beispiel 7: Ermittlung der bakteriziden Wirksamkeit

[0148] Eine handelsübliche pulverförmige Waschmittelformulierung enthaltend Percarbonat als Bleichmittel sowie Mn-DFE als Bleichkatalysator wurde im quantitativen Suspensionstest auf bakterizide Wirkung überprüft. Hierzu wurden 5,88g der Waschmittelformulierung mit 7 mg Mn-DFE in 900 mL destilliertem Wasser gelöst und von der so erhaltenen Lösung im Test 9 mL eingesetzt und mit einer Testkeimsuspension (s.u.) versetzt. Nach 40 Minuten Einwirkzeit bei 30°C wurde die verbleibende Bleiche mit Natriumthiosulfatlösung gerade vollständig deaktiviert und sodann die Lebendkeimzahl bestimmt. Die Durchführung des Suspensionstests erfolgte in Anlehnung an DIN EN 1040 (Verdünnungs-Neutralisationsverfahren). Die Wirksamkeitsangabe hinsichtlich der Reduktion an lebenden Bakterien ist als Reduktionsrate in Zehnerpotenzen angegeben.

[0149] Für Staphylococcus aureus DSM 799 konnte so bei einer Ausgangskeimzahl $N=4,75 \cdot 10^8$ /mL ein Reduktionsfaktor von $2,12 \cdot 10^2$ und für Pseudomonas aeruginosa DSM 939 bei einer Ausgangskeimzahl $N=4,2 \cdot 10^8$ /mL ein Reduktionsfaktor $<2,8 \cdot 10^5$ nachgewiesen werden. Die Formulierung weist somit eine nachweisbare bakterizide Wirkung auf.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Tenside und einen Siderophor enthält.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Siderophor in Form eines Siderophor-Metall-Komplexes vorliegt.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Siderophor um eine Verbindung handelt, die mindestens zwei Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxamat, Catechol, α -Hydroxy-Carboxylat, α -Keto-Carboxylat, Phenolat, Carbonsäureamid, Citrathydroxamat sowie, gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydrogeniertem, Oxazol oder Thiazol enthält.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Siderophor um einen natürlicherweise vorkommenden Siderophor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si-

deromycinen, Siderochromen und Sideraminen handelt.

5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der natürlicherweise vorkommende Siderophor ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Desferrichromen, Tetraglycyldesferrichromen, Desferricrocin, Desferrichrysin, Desferrirhodin, Hexahydrodesferrirhodin, Desferrirubin, Desferricoprophen, Desferrineocoprophen I, Desferrineocoprophen II, Exochelinen, Fusigen (Fusarinin C), Nocardamin, Desferrisalmycin, Desferrialbomycinen, Desferrioxaminen, Desferrimycinen, Pyoverdinen, Mycobactinen, Aerobactin, Arthrobactin, Acinetofierrin, Aquachelinen, Ornibactinen, Nannochelinen, Schizokinen, Rhodotorulsäure, Marinobactinen, Azotobactin D, Pseudobactinen, Acinetobactin, Pseudobactin, Putrebactin, Achromobactin, Rhizoferrin, Alterobactinen, Agrobactin, Enterobactin (Enterochelin), Fluvibactin, Homofluvibactin, Bacillibactin (Corynebactin), Petrobactin, Salmochelin, Azotochelin, Myxochelinen, Chrysobactin, Yersinibactin, Ferrithiocin, Pyochelin A, Vulnibactin, Daunorubicin, Succinimycin, Rifamycin, Trencam, Pseudomonin, Corrugatin, Gallichrom, Fusigen, Desferristaphyloferrine, Desferrivibrioferin, Desferrimaduraferin, Fusarinen, Dimerumsäure, Mugineinsäure, Coelichelin, WCS, Methanobactin, Gonobactin, Amonabactinen, Amphibactine, Rhizobactine, Ruckerbactin, Anguibactin, Brucebactin, Carboxymycobactin, Erythrobactin, Cepabactin, Meningobactin, Chrysobactin, Quinolobactin, Thioquinolobactin, Vibriobactin, Vanchrobactin, Parabactin und Ballibactin.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Metall der Siderophor-Metall-Komplexe um ein Element ausgewählt aus Ag, Al, Au, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V, W, Zn und Zr in beliebigen Oxidationsstufen handelt.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Siderophor-Metall-Komplex ausgewählt ist aus Komplexen von Siderophoren mit mindestens drei Hydroxamatgruppen, insbesondere von Desferrioxaminen, Desferrichromen und Coprogen, insbesondere des Desferrioxamin E, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens zwei Hydroxamatgruppen und mindestens einer Catecholat-Gruppe, insbesondere des Pyoverdin Pa, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens zwei Hydroxamat-Gruppen und mindestens einer alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppe, insbesondere des Ornibactins, des Arthrobactins und des Schizokinens, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens zwei Hydroxamat-Gruppen und mindestens einer Carbonsäureamid-Gruppe, insbesondere der Rhodotorulsäure, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens drei teilweise hydrogenierten Thiazol-Ringen, insbesondere des Yersiniabactins, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens zwei alpha-Hydroxy-Carboxylat-Gruppen, mindestens zwei Carbonsäureamid-Gruppen und mindestens zwei weiteren Carboxylat-Gruppen, insbesondere des Rhizoferrins, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W und Bi; Komplexe von Siderophoren mit mindestens drei Catecholat-Gruppen, insbesondere des Enterobactins, mit Metallionen von Mn, Fe, Co, Ce, Cu, V und Bi.
8. Verwendung von Wasch- oder Reinigungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Reinigung textiler Flächengebilde.
9. Verwendung von Wasch- oder Reinigungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Reinigung harter Oberflächen.
10. Verwendung von Siderophoren in Wasch- oder Reinigungsmitteln, die Tenside enthalten.
11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Siderophor in Form eines Siderophor-Metall-Komplexes vorliegt.

Claims

1. A washing or cleaning agent, **characterised in that** it contains surfactants and a siderophore.
2. A washing or cleaning agent according to claim 1, **characterised in that** the siderophore assumes the form of a siderophore-metal complex.
3. A washing or cleaning agent according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** the siderophore is a compound

which contains at least two residues selected from the group consisting of hydroxamate, catecholate, alpha-hydroxy-carboxylate, alpha-keto-carboxylate, phenolate, carboxamide, citrate-hydroxamate together with, optionally partially or completely hydrogenated, oxazole or thiazole.

4. A washing or cleaning agent according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the siderophore is a naturally occurring siderophore selected from the group consisting of sideromycins, siderochromes and sideramines.
5. A washing or cleaning agent according to claim 4, **characterised in that** the naturally occurring siderophore is selected from the group consisting of desferrichromes, tetraglycyl desferrichromes, desferricrocin, desferrichrysin, desferrirhodin, tiexahydrodesferrirhodin, desferrirubin, desferricoprogon, desferrineocoprogon I, desferrineocoprogon II, exochelins, fusigen (fusarinine C), nocardamine, desferrisalmycin, desferrialbomycins, desferrioxamines, desferrimycins, pyoverdines, mycobactins, aerobactin, arthrobactin, acinetoferrin, aquachelins, ornibactins, nannochelins, schizokinen, rhodotorulic acid, marinobactins, azotobactin D, pseudobactins, acinetobactin, pseudobactin, putrebactin, achromobactin, rhizoferrin, alterobactins, agrobactin, enterobactin (enterochelin), fluvibactin, homoflu-vibactin, bacillibactin (corynebactin), petrobactin, salmochelin, azotochelin, myxochelins, chrysobactin, yersiniabac-tin, ferrithiocin, pyochelin A, vulnibactin, daunorubicin, succinimycin, rifamycin, trencam, pseudomonin, corrugatin, gallichrome, fusigen, desferristaphyloferrins, desferrivibrioferin, desferrimaduraferin, fusarines, dimerumic acid, mugineic acid, coelichelin, WCS, methanobactin, gonobactin, amonabactins, amphibactins, rhizobactins, rucker-bactin, anguibactin, brucebactin, carboxymycobactin, erythrobactin, cepabactin, meningobactin, chrysobactin, qui-nolobactin, thioquinolobactin, vibriobactin, vanchrobactin, parabactin and bacillibactin.
6. A washing or cleaning agent according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the metal of the siderophore-metal complexes is an element selected from Ag, Al, Au, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V, W, Zn and Zr in any desired oxidation states.
7. A washing or cleaning agent according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the siderophore-metal complex is selected from complexes of siderophores having at least three hydroxamate groups, in particular of desferrioxamines, desferrichromes and coprogen, in particular of desferrioxamine E, with metal ions of Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W and Bi; complexes of siderophores having at least two hydroxamate groups and at least one catecholate group, in particular of pyoverdine Pa, with metal ions of Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V and Bi; complexes of siderophores having at least two hydroxamate groups and at least one alpha-hydroxy-carboxylate group, in particular of ornibactin, of arthrobactin and of schizokinen, with metal ions of Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W and Bi; complexes of siderophores having at least two hydroxamate groups and at least one carboxamide group, in particular of rhodotorulic acid, with metal ions of Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W and Bi; complexes of siderophores having at least three partially hydrogenated thiazole rings, in particular of the yersiniabactin, with metal ions of Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V and Bi; complexes of siderophores having at least two alpha-hydroxy-carboxylate groups, at least two carboxamide groups and at least two further carboxylate groups, in particular of rhizoferrin, with metal ions of Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W and Bi; complexes of siderophores having at least three catecholate groups, in particular of enterobactin, with metal ions of Mn, Fe, Co, Ce, Cu, V and Bi.
8. Use of washing or cleaning agents according to any one of claims 1 to 7 for cleaning textile fabrics.
9. Use of washing or cleaning agents according to any one of claims 1 to 7 for cleaning hard surfaces.
10. Use of siderophores in washing or cleaning agents comprising surfactants.
11. Use according to claim 10, **characterised in that** the siderophore assumes the form of a siderophore-metal complex.

Revendications

1. Agent de lavage ou de nettoyage, **caractérisé en ce qu'il** contient agents tensioactifs et un sidérophore.
2. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le sidérophore est présent sous la forme d'un complexe sidérophore-métal.
3. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** s'agit, en ce qui concerne le sidérophore, d'un composé qui contient au moins deux résidus choisis parmi le groupe constitué par un hydroxa-

mate, un catécholate, un α -hydroxycarboxylate, un α -céto-carboxylate, un phénolate, un amide d'acide carboxylique, un citrathydroxamate, ainsi qu'un oxazole ou un thiazole facultativement hydrogéné en partie ou complètement.

4. Agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il s'agit**, en ce qui concerne le sidérophore, d'un sidérophore existant naturellement choisi parmi le groupe constitué par des sidéromycines, des sidéochromes et des sidéramines.
5. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le sidérophore existant naturellement est choisi parmi le groupe constitué par les desferrichromes, les tétraglycyldeferrichromes, la desferricrocine, la desferrichrysine, la desferrirhodine, l'hexahydrodesferrirhodine, la desferrirubine, le desferricoprogène, le desferrinécoprogène I, le desferrinécoprogène II, les exochélines, le fusigène (la fusarinine C), la nocardamine, la desferrisalmycine, les desferrialbomycines, les desferrioxamines, les desferrimycines, les pyoverdines, les mycobactines, l'aérobactine, l'arthrobactine, l'acinétoferine, les aquachélines, les ornibactines, les nannochélines, les schizokines, l'acide rhodotorulique, les marinobactines, l'azotobactine D, les pseudobactines, l'acinétobactine, la pseudobactine, la putrêbactine, l'achromobactine, la rhizoferrine, les altérobactines, l'agrobactine, l'entérobactine (l'enterochéline), la fluvibactine, l'homofluvibactine, la bacillibactine (la corynebactine), la pétrobactine, la salmochéline, l'azotochéline, les myxochélines, la chrysobactine, la yersiniabactine, la ferrithiocine, la pyochéline A, la vulnibactine, la daunorubicine, la succinimycine, la rifamycine, le trencam, la pseudomonine, la corrugatine, le gallichrome, le fusigène, les desferristaphyloferrines, la desferrivibrioferine, la desferrimaduraferine, les fusarines, l'acide dimérumine, l'acide muginéique, la coelichéline, le WCS, la méthanobactine, la gonobactine, les amonabactines, les amphibactines, les rhizobactines, la ruckerbactine, l'anguibactine, la brucéabactine, la carboxymycobactine, l'érythrobactine, la cépabactine, la méningobactine, la chrysobactine, la quinolobactine, la thioquinolobactine, la vibriobactine, la vanchrobactine, la parabactine et la bacillibactine.
6. Agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il s'agit**, en ce qui concerne le métal des complexes sidérophore-métal, d'un élément choisi parmi Ag, Al, Au, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Ru, Ti, U, V, W, Zn et Zr dans n'importe quel degré d'oxydation.
7. Agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le complexe sidérophore-métal est choisi parmi des complexes de sidérophores comprenant au moins trois groupes hydroxamate, en particulier de desferrioxamines, de desferrichromes et de coprogène, de manière spécifique de la desferrioxamine E, avec des ions métalliques du Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W et Bi ; des complexes de sidérophores comprenant au moins deux groupes hydroxamate et au moins un groupe catécholate, en particulier de la pyoverdine Pa, avec des ions métalliques du Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V et Bi ; des complexes de sidérophores comprenant au moins deux groupes hydroxamate et au moins un groupe α -hydroxy-carboxylate, en particulier de l'ornibactine, de l'arthrobactine et de la schizokinène, avec des ions métalliques du Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W et Bi ; des complexes de sidérophores comprenant au moins deux groupes hydroxamate et au moins un groupe d'amide d'acide carboxylique, en particulier de l'acide rhodotorulique, avec des ions métalliques du Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V, W et Bi ; des complexes de sidérophores comprenant au moins trois noyaux thiazole partiellement hydrogénés, en particulier de la yersiniabactine, avec des ions métalliques du Mn, Fe, Co, Ce, Cr, Zn, Cu, Mo, V et Bi ; des complexes de sidérophores comprenant au moins deux groupes α -hydroxycarboxylate, au moins deux groupes d'amide d'acide carboxylique et au moins deux groupes carboxylate supplémentaires, en particulier de la rhizoferrine, avec des ions métalliques du Mn, Fe, Co, Ce, Zn, Cu, Mo, V, W et Bi ; des complexes de sidérophores comprenant au moins trois groupes catécholate, en particulier de l'entérobactine, avec des ions métalliques du Mn, Fe, Co, Ce, Cu, V et Bi.
8. Utilisation d'agents de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le nettoyage de produits plats textiles.
9. Utilisation d'agents de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le nettoyage de surfaces dures.
10. Utilisation de sidérophores dans des agents de lavage ou de nettoyage, qui contiennent agents tensioactifs.
11. Utilisation selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** le sidérophore est présent sous la forme d'un complexe sidérophore-métal.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- DE 19642127 [0013]
- DE 4433376 [0013]
- EP 641275 A [0013]
- EP 682091 A [0013]
- WO 9303045 A [0017]
- EP 0325559 A [0018]
- US 5371234 A [0023]
- WO 2008101909 A [0100] [0103] [0105] [0106] [0114]
- WO 9604940 A [0123]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **NIKU-PAAVOLA et al.** *American Chemical Society Symp Ser*, 2003, vol. 855, 176-190 [0014]
- **MILAGRES et al.** *Enzyme and Microbial Technology*, 2002, vol. 30, 562-565 [0014]
- **BEYER et al.** *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1989, vol. 271, 149-156 [0015]
- **FAULKNER et al.** *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1994, vol. 310, 341-346 [0016]
- **DUCKWORTH et al.** Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States. American Chemical Society, 10. September 2006 [0019]
- **JOSHI et al.** Proceedings □ Indian Academy of Sciences. *Chemical Sciences*, vol. 106 (5), 1089-1108 [0020]
- **ABERGEL et al.** Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting. American Chemical Society, 10. September 2006 [0021]
- **YODER et al.** *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2006, vol. 41 (3), 369-380 [0022]
- **CHOI et al.** *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, vol. 100 (12), 2150-2161 [0024]
- **LUIJKX et al.** *Tenside Surf. Det.*, 2004, vol. 41, 4, Tenside Surf. Det. [0147]